

02

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : JP54109765  
PUBLICATION DATE : 28-08-79  
APPLICATION NUMBER : JP780017476  
APPLICATION DATE : 16-02-78

VOL: 3 NO: 132 (E - 149 )  
AB. DATE : 06-11-1979 PAT: A 54109765  
PATENTEE : SANYO ELECTRIC CO LTD  
PATENT DATE: 28-08-1979

INVENTOR : NAKADA TOSHITAKE

INT.CL. : H01L21/22; H01L21/31;  
H01L33/00

TITLE : MANUFACTURE OF SEMICONDUCTOR  
DEVICE

ABSTRACT : PURPOSE: To obtain a PN junction of a fixed depth in a short time without causing the roughness on the surface of the device by coating the silicon compound on the semiconductor substrate to grow the porous protective film through heating in the vacuum and then diffusing the opposite conducting impurity to the substrate through the porous protective film.

CONSTITUTION: N-type layer of GaAsP or the like is vapor-grown on N-type substrate 6 of GaAs or the like, and film 8 composed of the silicon compound such as the silicon hydroxide dissolved into alcohol or the like is formed 500-1000 Angstrom thick on layer 7. Then film 8 is given a heat treatment about one hour in vacuum and at 400 deg.C or more to evaporate the alcohol of film 8. thus, film 8 can be converted into porous protective film 9. After this, substrate 6 is put into the quartz tube along with AsZn which is to be the P-type impurity diffusion source, and Zn is diffused through the hole of film 9 through heating in the high-vacuum atmosphere. Thus, shallow P-type layer 10 is formed on layer 7. Then the unnecessary film 9 dissolved away by the hydrofluoric acid, and the electrodes are attached on the surface of layer 10 as well as on the back of substrate 6.

## ⑫公開特許公報(A)

昭54-109765

⑤Int. Cl.<sup>2</sup>  
H 01 L 21/22  
H 01 L 21/31  
H 01 L 33/00

識別記号 ⑥日本分類  
99(5) B 12  
99(5) J 4  
99(5) C 23

庁内整理番号 ③公開 昭和54年(1979)8月28日  
6684-5F  
7377-5F 発明の数 1  
7377-5F 審査請求 未請求

(全 3 頁)

## ⑭半導体装置の製造方法

守口市京阪本通2丁目18番地  
三洋電機株式会社内

⑰特 願 昭53-17476  
⑱出 願 昭53(1978)2月16日  
⑲発 明 者 中田俊武

⑰出 願 人 三洋電機株式会社  
守口市京阪本通2丁目18番地  
⑲代 理 人 弁理士 藤田龍太郎

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

半導体装置の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

N型またはP型の半導体基板上にケイ素化合物を塗布し、前記半導体基板および前記ケイ素化合物を真空中において加熱して前記半導体基板上に保護膜を形成し、前記半導体基板と反対の導電型の不純物を、前記保護膜を通して前記半導体基板上に拡散し、P-N接合部を形成することを特徴とする半導体装置の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

この発明は、表面の荒れを簡単に防止でき、かつ短時間でP-N接合部を形成でき、特に発光ダイオードにおける発光効率を向上させるようにした半導体装置の製造方法に関する。

一般に、発光ダイオード等の半導体装置の製造方法は、主にガリウムヒソ、ガリウムヒソリンまたはガリウムリン等のN型の化合物半導体基板と、P型の不純物源を石英管に挿入し、石英管を真空

状態に保持して封止し、さらに、高温で加熱することにより、不純物源を化合物半導体基板に拡散してP-N接合部を形成するようにしている。しかし、前述のような方法では、不純物源の種類、組成等を適当に選択して拡散するようにしても、拡散する不純物源の亜鉛等の雰囲気ガスが基板の表面に直接触れるため、半導体装置の表面が荒れて表面がくもつたり、または堆積物が付着する等の問題点がある。そこで、半導体装置の表面を、不純物源を拡散する前の化合物半導体基板の鏡面状態に保つために、化合物半導体基板の表面を酸化膜でコートしたのち、不純物源を拡散する方法が用いられている。例えば、第1図(a)図に示すように、N型の化合物半導体基板(1)上に、N型ガリウムヒソリンを気相成長させてN型層(2)を形成し、このN型層(2)の上に、シランと酸素との反応あるいはテトラエトキシシランの熱分解を利用し、450℃以上の加熱温度により、同(b)図に示すように、2酸化シリコン(SiO<sub>2</sub>)等を1000~2000 Å<sup>2</sup>堆積させて酸化膜(3)を形成し、さらに、これをP

型の不純物源であるヒ化亜鉛とともに石英管に挿入し、石英管を真空状態 ( $1 \times 10^{-6}$  Torr 以下) にして封止し、高温 (約 780℃) で2時間の加熱を行なうことにより、亜鉛が酸化膜(3)を通つてN型層(2)に侵入、拡散し、同(c)図に示すように、N型層(2)の表面がP型に反転してP型層(4)が形成される。そして、同(d)図に示すように、フッ化水素酸で酸化膜(3)を除去して得られた半導体装置の表面(5)は、不純物源を拡散する前の鏡面に近い状態を維持する。

ところで、ガリウムヒソリンからなる発光ダイオード等の半導体装置のP-N接合部の最適接合深さは、2~2.5  $\mu\text{m}$  程度であり、少なくとも2  $\mu\text{m}$  以上の接合深さを必要とする。しかし、前述の2酸化シリコン膜等の酸化膜(3)はかなり密な膜であり、亜鉛等の侵入、拡散に対して比較的強い抵抗体となる性質を有しているため、前述の加熱温度 (約 780℃) で2時間の加熱により得られるP-N接合深さは、1  $\mu\text{m}$  以下の浅いものとなり、発光ダイオードの場合は発光特性が非常に悪く、実

(3)

れた半導体基板(6)を、真空状態において400℃以上の温度で1時間程度の加熱を行なう。この真空中の加熱処理により皮膜(8)のアルコールが蒸発するとともに、ケイ素化合物のシリコンと直接または間接的に結合している基が分解され、同(c)図に示すように、N型層(7)上の皮膜(8)がポーラスな保護膜(9)となる。つぎに、保護膜(9)の形成された半導体基板(6)をP型の不純物拡散源となるヒ化亜鉛とともに石英管に入れ、石英管を排気して高真空状態 ( $1 \times 10^{-6}$  Torr 以下) で封止し、さらに、石英管を電気炉に挿入して加熱することにより、亜鉛が保護膜(9)を通つてN型層(7)に拡散されていき、同(d)図に示すように、N型層(7)の表面にP型層(10)が形成される。ここで、P型層(10)の厚み、すなわちP-N接合深さは、実験の結果によると、780℃の加熱温度で3時間の加熱を行なった場合、約25  $\mu\text{m}$  であつた。すなわち、粗の酸化膜であるポーラスな保護膜(9)を介して亜鉛を拡散させるため、短時間で所定の厚みを有するP型層(10)を形成することができる。そして、P型層(10)を形成したのちフッ

(5)

用上使用できない。また、この亜鉛等の侵入量および深さは、加熱時間が長くなるほど多量にかつ深くなるが、780℃程度の加熱温度で2  $\mu\text{m}$  以上のP-N接合深さを得るには、10時間以上の長い加熱時間を要し、実用的な製造工程とはなり難い。

この発明は、前記従来の問題点に留意し、半導体基板と拡散する不純物の雰囲気ガスとの直接の接触を防止するとともに、前記不純物が容易に侵入、拡散できる保護膜を、半導体基板上に形成し、短時間で所望のP-N接合深さを得られるようにしたものであり、つぎにこの発明を、その1実施例を示した第2図とともに詳細に説明する。

まず、同(a)図に示すように、N型のガリウムヒソ等の化合物半導体基板(6)にN型ガリウムヒソリン等のN型層(7)を気相成長させ、N型層(7)上に、水酸化ケイ素等のケイ素化合物をアルコール等の溶剤に溶解した混液を、500~1000  $\text{\AA}$  程度の厚さに塗布し、同(b)図に示すように、N型層(7)上に皮膜(8)を形成する。そして、皮膜(8)の形成さ

(4)

化水素酸に浸漬することにより、同(e)図に示すように、保護膜(9)が容易に溶解し、P型層(10)および半導体基板(6)に電極を形成して半導体装置が得られる。したがつて、この半導体装置は、亜鉛等の不純物のN型層(7)への拡散を保護膜(9)を通して行なうため、表面の荒れまたは光吸収層等が生じず、しかも、保護膜(9)はケイ素化合物のシリコンと結合している基を分解させて形成するため、発光ダイオードを製造した場合、その発光特性が非常に良好となり、例えば、前述の実施例の製造方法により得た発光ダイオードは、450 f.L 以上の輝度を有する。

なお、前記実施例では、N型の化合物半導体基板(6)上にP型層(10)を形成するようにしたが、P型の半導体基板にN型層を形成するようにしても同様の効果を得ることができ、また、保護膜(9)を形成するケイ素化合物として水酸化ケイ素の場合について述べたが、ポリメチルシリコン等の一般にシリコンと称されるケイ素化合物を用いてもよく、このシリコンを基板に塗布して皮膜を形

(8)

成する場合、基板を回転させる等の装置によりシリコンを基板に均一に塗布することができるが、基板が傾動すると皮膜が不均一になったり、また、液状の皮膜のまま加熱するとシリコンが蒸発して保護膜を形成することができない等の不都合が生じるので、基板にシリコンを塗布したのち電子線またはプロトンをシリコンに照射し、架橋させて皮膜を形成するようにすればよい。そして、この皮膜を真空状態で加熱すれば、前記実施例と同様のポーラスな保護膜(9)を形成することができる。

以上のように、この発明の半導体装置の製造方法によると、N型またはP型の半導体基板上にケイ素化合物を塗布し、半導体基板およびケイ素化合物を真空中において加熱して半導体基板上に保護膜を形成し、半導体基板と反対の導電型の不純物を、保護膜を通して半導体基板に拡散し、P-N接合部を形成することにより、ポーラスな保護膜を通して不純物の拡散を行なうため、表面の荒れを防止できるとともに、短時間で所望のP-N

接合深さを有するP-N接合部を形成することができる。したがって、実用的な製造工程に適し、特に発光ダイオードに適用すれば、ケイ素化合物を分解させて形成された保護膜を通して不純物を拡散するため、非常に発光効率の高いものを得ることができる。

#### 4、図面の簡単な説明

第1図(a)図ないし(d)図は従来の半導体装置の製造方法の工程図、第2図(a)図ないし(e)図はこの発明の半導体装置の製造方法の1実施例の工程図である。

(6)…半導体基板、(9)…保護膜。

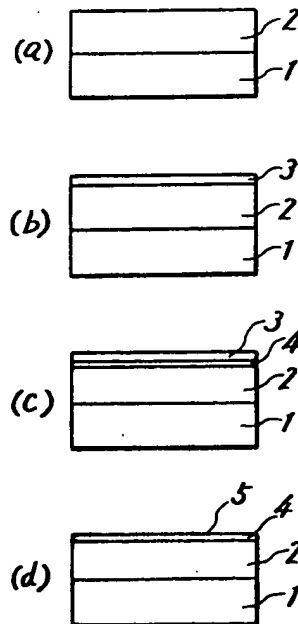
代理人 弁理士

藤田 龍太郎

(7)

(8)

第1図



第2図

